

改良接着剤組成物

特 願 昭 38—52499
 出 願 日 昭 38.10.7
 発 明 者 フランシス ジョセフ プレスコット
 アメリカ合衆国ニューヨーク州フラツシン
 グ ワンハンドレット アンド セブンテ
 イーフアースト ストリート 43—36
 同 マービン レックス リーボウツ
 アメリカ合衆国ニュージャージー州エジソ
 ン ファインリー ロード 24
 出 願 人 ジェネラル アニリン アンド フィルム
 コーポレーション
 アメリカ合衆国ニューヨーク州ニューヨ
 ーク市 20 ファイフティース ストリート ウ
 エスト 111
 代 表 者 クリス カール シュルツェ
 代 理 人 弁理士 浅村成久 外 3 名

発明の詳細な説明

本発明は改良接着剤組成物に関するものであり、更に詳しく云えば本発明はデンプン又はデンプン誘導体、例えばデキストリン及びビニルピロリドンと酢酸ビニルとの共重合体からつくられた接着被覆用組成物に関するものである。

テープ、封筒、切手、レッテル、厚紙などに使われる再潤化可能接着塗布剤の製造にデキストリン及びデンプンと組合せて合成樹脂を使用することはよく知られている。ポリビニルアルコール、メチルセルロース、又はビニルメチルエーテル/無水マレイン酸共重合体及び他の懸濁剤を含む特別につくられたポリ酢酸ビニル乳濁液が潤化可能接着塗布剤の製造に有用であることが見出されている。ところがこのような乳濁液は幾つかの欠点をもっている。このようにして、ポリ酢酸ビニル/デキストリン系から形成されたフィルムのあるものは日が経つとその再潤化性が相当に減少するかななくなってしまう。更にまたポリ酢酸ビニル含量が多過ぎるとその系は望ましい再潤化性をもたず、他のものはコットン（後でまた述べるが一つの現象である）を起し、更に他の系は、特にポリビニルアルコールを懸濁剤として使用し且常用添加剤であるホウ砂が存在する場合には非融和性のゲルを形成する。一般にまたこれらの系は或種の紙、特に再生パルプ含量の高い紙に対して用いた場合接着が貧弱でありまたこれらはガラス、アルミニウムその他の平滑な面に対し所望の強さで接着しない。最後に、どの場合でもポリ酢酸ビニル/デキストリンの系は、乾かしたときその重合体が容易に再乳化せず従つて必要な

ときに水性系にすることのできる乾燥混合物が得られないので、水溶液につくらねばならない。

接着剤の製造にポリビニルピロリドンを使用することは接着性の改善された系をつくるための一策であることが見出されている。以前のこの重合体の使用はビニルピロリドンホモ重合体とデンプンとの融和性が乏しいことによつて妨げられていた。更にまたポリビニルピロリドン/デキストリン組成物から形成されたフィルムは高度の吸湿性を示す。

本発明の目的は前記及び他の欠点をもたない接着剤組成物を提供することにある。

本発明のもう一つの目的は容易に水性接着剤組成物及び直ぐに使用できる水性接着剤組成物にすることができ、そしてこの両者が良好な接着性を生み、コットニングがなく且また水による再潤化性を長く保有すると云う乾燥組成物を提供することにある。

本発明の他の目的及び利点は以下の詳細な説明及び特許請求の範囲から明白となるであらう。

本発明者等は、ビニルピロリドン/酢酸ビニル共重合体特に 80(重量)%より少ないビニルピロリドンを含むものが 1—99(重量)部のデキストリン及びデンプンと融和し、しかもビニルピロリドンホモ重合体の吸湿性を示さないことを発見した。本発明に係るデンプン—共重合体系は湿つた形にも或は配合し粉末にした形にもつくることができる。この乾燥粉末は必要なときに水で潤らすことができる。またこれら新規な系は、通常は接着の困難なガラス、アルミニウム及びラグペーパーの如き平滑な面に関して良好な接着性を示すことも見出された。

本発明組成物をつくる際に役立つコマーシャルデキストリンは多くの方法によつてデンプン類、例えばトウモロコシ、含ロウトウモロコシ (waxymaize)、タピオカその他の植物源から誘導されたものである。例えば接着剤の技術 (Technology of Adhesives)、J. デルモンテ著、ラインホルド出版社、1947年、デブリイン—ハウウインク接着と接着剤 (Adhesion and Adhesives)、エル—セビエル出版社、1951年、及びカーター—オスマー化学技術百科辞典 (Encyclopedia of Chemical Technology)、12 巻にはこの方面に役立つ基礎的方法及びデキストリンやデンプン類の型が記載されている。従来デキストリンはデンプンを単独で或は触媒の存在下で乾燥することによりつくられている。更にまた、デンプンの水分散液も酵素作用又は加熱によつて変換できる。デキストリンはそれらの質源及び水溶性（即ちこれらの水溶性は 4—100%を変化する）を指定することにより種類に応じて定義することができる。再加湿接着剤はこれら品種の総てからつくることができるが更に厳密に言えば冷水に 40%より多くは溶けないデキストリンは一般に望ましくない。しかしながら本発明に係るビ

ニルピロリドン/酢酸ビニル共重合体を併用すれば水溶性が40%以下のデキストリンでも接着剤の製造に用いることができる。

接着剤組成物の諸性質を測定するための各種の試験は普通の試験法である。組成物の被覆をガラス、紙及びアルミニウム箔へ皮膜塗布機によつて施し、その固体系により厚さ約0.5~1.0ミルの被覆を付ける。施された被覆を強制通気オーブン中約110℃で2分間で速やかに乾かす。

紙に対する再潤化接着特性は次のように再加湿後の固定時間に関して測定する。即ち、被覆した紙を2×4inの断片に切り、その紙の中央の1×2inの部分を再び水で湿らせる。この再加湿は水を含ませた(但し滴たるほどではない)ポリウレタンフォームスポンジによつて行なう。再加湿した部分を非被覆紙へ急いで貼付け、この重ね合せた紙の1×2inの部分全体に様に圧力をかける。接着剤の固着は5秒、10秒、及び15秒後に認められた繊維ちぎれパーセントによつて測定する。被覆された紙を引張り、破れた即ち“繊維がちぎれた”紙の1×2in部分の百分率を慎重に計算する。三つの試料の各々を試験しその平均を以て結果とする。ゴムレッテル、切手、封筒などに使われる再加湿型接着剤に対して満足すべき接合を得るためには、5~15秒間の固定時間に対し繊維のちぎれが少なくとも75%であることが望ましい。云うまでもなく、繊維のちぎれは最短時間で最大となることが望ましい。

ガラス及びアルミニウム箔に対する接着は、ゴムを基剤とした感圧接着剤、を塗布したセロハンテープ例えば市販の“スコッチテープ”の長さ4in幅1/2inの断片をこの接着剤被覆(3in×1/2in)の上へ重ねることによつて試験する。1分間接触させた後、テープの端(貼付けないところ)をおだやかに、但ししっかりと接着剤層から分離す。

“スコッチテープ”と接触している接着剤被膜の全面積の5%より多くがこの減圧テープの上に持去られたならば基材に対する接着が貧弱であるしるしである。

“コットニング”は右の人差指を接着剤組成物の溶液に浸け、指に濡れた接着剤を塗布することによつて簡単に調べられる。次にこの塗布剤を左の手の平に約30秒間で振り落とし、その指でべたべた叩く。非常に軽い繊維が生じて空中に浮ぶ場合コットニングが現れる。この主観的な試験は業界で受入れられていることであつて、幾つかの研究によりこの“コットニング”試験と塗布機にかけたときに予期できる結果との間には密接な相互関係があることが示されている。この試験で“コットン”しなかつた製品は被覆工程の際にも軽い繊維を生じて空中に浮ぶと云うことがない。

本発明を次の実施例によつて更に説明するが、部数は特に断らない限り重量で表わしてある。

ビニルピロリドン/酢酸ビニル共重合体の乳濁液をデキストリン溶液へかきまぜながら加える。つくつてから24時間後、皮膜塗布機を用いてラグペーパー、アルミニウム箔、及びガラス板の上に前記材料の被覆をつくる。この材料について試験を行ない、その結果を後記の表に示す。72時間後にデキストリン-乳濁液系にカビの生育が認められた。しかしながらこれはこのような系においては異常なことではなく、プロピオン酸ナトリウムかソルビン酸をデキストリンの0.5部の濃度で添加すればこの現象は抑えられる。これら系のタフミ性は可塑剤、例えばカルボワックス4000(ポリエチレングリコール、分子量4000)、グリセリン、ピカール94(エチレンオキッド6モルと反応させたフェノール)、アセチルトリブチルシトレートなどの添加によつて高めることができる。

実施例 1

	乾 燥 基 体						
	1 A	1 B	1 C	1 D	1 E	1 F	1 G
トウモロコシデキストリン、90% 可溶性デキストリンの60%溶液	100	80	70	60	40	80	60
ビニルピロリドン/酢酸ビニル共 重合体※	—	20	30	40	60	—	—
ポリ酢酸ビニル※※	—	—	—	—	—	20	40

注：	後記の時間固定した後の破れた域 を%で表わした繊維試験		
	5	10 秒	15
※ ビニルピロリドン45(重量)%及び酢酸ビニル55(重量)%を含むビニルピロリドン/酢酸ビニル共重合体—粘度20,000~30,000センチポイズの40%水性分散液。	5	10	15
※※ 懸濁剤としてのポリビニルアルコール3%を用いてつくつた粘度800~1000センチポイズの55%ポリ酢酸ビニル水性分散液。	5	10	15

繊維ちぎれ試験	後記の時間固定した後の破れた域 を%で表わした繊維試験		
	5	10 秒	15
試料番号	5	10	15
1 A	0	0	0

スコッチテープ剝取試験	No. 1 試料をガラス上に被覆 除 去 %	
	試料番号	%
	1 A	95

試料番号	No. 1 試料をガラス上に被覆 除 去 %
1 B	20
1 C	5
1 D	5より小
1 E	なし
1 F	85
1 G	80

実施例 2

	乾	燥	基	体
	2 A	2 B	2 C	2 D
トウモロコシデキストリン、実施例1と同じもの	100	80	60	60
ビニルピロリドン/酢酸ビニル共重合体※	—	20	40	—
ポリ酢酸ビニル、実施例1と同じもの	—	—	—	40
ナトリウム四ホウ酸塩(ホウ砂)	1	0.8	0.6	0.6

注：試料 2 D は凝固一被覆をつくらず

※ ビニルピロリドン 60(重量)%と酢酸ビニル 40(重量)%とを含む共重合体、粘度 80,000 センチポイズを有する 30% 分散液として。

繊維ちぎれ試験

試料番号	後記の時間固定した後の破れた域 の%として表わした繊維試験
	5 10 秒 15
2 A	0 0 10
2 B	70 85 90
2 C	95 100 —

コットニング試験

試料番号	コットニングの形跡
2 A	なし
2 B	なし
2 C	なし

実施例 3

	乾	燥	基	体
	3 A	3 B	3 C	3 D
タピオカデキストリン、50%可溶性デキストリンの30%溶液	100	70	60	70
ビニルピロリドン/酢酸ビニル、実施例1と同じもの	—	30	40	—
ポリ酢酸ビニル、実施例1と同じもの	—	—	—	30

繊維ちぎれ試験

試料番号	後記の時間固定した後の破れた域 の%として表わした繊維ちぎれ
	5 10 秒 15
3 A	0 0 0
3 B	70 85 95
3 C	100 — —
3 D	40 65 70

スコッチテープ剝取試験

試料番号	No. 3 試料をアルミニウム上に被覆 除 去 %
3 A	95
3 B	5
3 C	なし
3 D	40

実施例 4

	乾	燥	基	体
	4 A	4 B	4 C	4 D
トウモロコシデキストリン、60%可溶性デキストリンの50%溶液	100	70	70	70
ポリ酢酸ビニル、実施例1と同じもの	—	30	—	—
ポリ酢酸ビニル※	—	—	30	—
ビニルピロリドン/酢酸ビニル共重合体、40%乳濁液***	—	—	—	30
ナトリウム四ホウ酸塩(ホウ砂)	1.0	0.7	0.7	0.7

注：試料 4 B は凝固一被覆をつくらず

※ ポリ酢酸ビニル、懸濁剤としてビニルメチルエーテル/無水マレイン酸10%を用いてつくった粘度2000~3000 センチポイズを有する 55% 水性分散液。

*** ビニルピロリドン 30(重量)%と酢酸ビニル 70(重量)%とを含む共重合体、粘度 5000 センチポイズの 50% 分散液として。

繊維ちぎれ試験

試料番号	後記の時間固定した後の破れた域 の%として表わした繊維ちぎれ
	5 10 秒 15
4 A	0 0 0
4 C	50 60 70
4 D	65 75 100

実施例 5

	乾 燥 基 体				
	5 A	5 B	5 C	5 D	5 E
トウモロコシデキストリン、100%可溶性	100	70	50	70	50
噴霧乾燥したビニルピロリドン/酢酸ビニル共重合体※	—	30	50	—	—

	乾 燥 基 体				
	5 A	5 B	5 C	5 D	5 E
噴霧乾燥したポリ酢酸ビニル※※	—	—	—	30	50
ナトリウム四ホウ酸塩(ホウ砂)	1	0.7	0.5	0.7	0.5

注：

※ 重合体を噴霧乾燥した点以外は実施例1と同じ。

※※ 米国特許第 2800463 号明細書に記載された方法に準じてつくった噴霧乾燥形のポリ酢酸ビニル。

全粉末は充分良く混合する。次に配合粉末を充分量の水へ混合しつつ徐々に加えて 60% 溶液をつくる。この溶液を水蒸気浴 (85—90℃) 上で 30 分間加熱する。試料 5 A、

5 B、及び 5 C は均一な系を生じ、試料 5 D 及び 5 E は凝固した。このことは本発明組成物の乾燥配合物が容易に溶液になることを示している。

ビニルピロリドン/酢酸ビニルの共重合体を使用した前記諸実施例における試料の接着特性の向上は表示された結果から明白にわかる。高い繊維ちぎれ百分率と低いスコッチテープ百分率とは夫々紙及び平滑面に対する接着性の良いことを指示するものである。ポリ酢酸ビニルのホモ重合体を用いた系では“コットニング”があつたのと比べて、ビニルピロリドン/酢酸ビニル系においては“コットニング”が起らなかったことは注目すべきことである。

特許請求の範囲

1 デンブun及びデンブun誘導体又はその何れか及びビニルピロリドンと酢酸ビニルとの共重合体を含み、液状又は乾燥状態にあることを特徴とする改良接着剤組成物。